

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication :  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

2 822 687

(21) N° d'enregistrement national :

01 04395

(51) Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/11, A 61 K 7/09

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30.03.01.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
 demande : 04.10.02 Bulletin 02/40.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
 recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
 présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
 apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : PERRON BEATRICE, RESTLE  
 SERGE et GIROUD FRANCK.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT DES PARTICULES DE SULFATE DE BARYUM ET UN  
 POLYMERÉ CATIONIQUE.

(57) L'invention a pour objet une composition cosmétique,  
 notamment capillaire, comprenant, dans un véhicule cos-  
 métiquement acceptable:  
 (e) des particules solides contenant au moins 10 % en  
 poids de sulfate de baryum;  
 (f) au moins un polymère cationique;  
 le véhicule de ladite composition étant monophasique et  
 étant constitué essentiellement par de l'eau et/ ou un ou plu-  
 sieurs solvants organiques.



COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT DES PARTICULES DE  
SULFATE DE BARYUM ET UN POLYMERÉ CATIONIQUE

La présente invention est relative à une composition cosmétique, 5 notamment capillaire, contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, des particules de sulfate de baryum et au moins un polymère cationique. Elle vise également un procédé de traitement cosmétique des cheveux comprenant l'application de cette composition ainsi que son utilisation en tant que produit de coiffage.

10

Il a été reproché à certains produits d'hygiène capillaire, comme des shampooings, des après shampooings ou encore des produits de soins, de rendre les cheveux collants, et parfois, de dégrader la fibre capillaire.

15

Pour ce type de compositions, le brevet US 5 334 376 propose l'ajout de particules de sulfate de baryum aux constituants habituels des compositions de conditionnement des cheveux, comme des tensioactifs, des silicones ou des alcools gras.

20

Les produits coiffants sont habituellement utilisés pour construire, structurer la coiffure et lui apporter une tenue et/ou un maintien durable(s). Pour cela, des polymères fixants sont introduits dans un milieu cosmétiquement acceptable. Cependant, certains polymères entraînent un durcissement de la chevelure et/ou un caractère collant. De ce fait, les cheveux sont souvent collés entre eux, et le démêlage 25 induit une destruction de la forme de la chevelure.

30

Pour remédier à ces inconvénients, il a déjà été proposé l'utilisation de poudres solides dans les compositions cosmétiques, telles que des poudres d'oxydes métalliques. Par exemple, le brevet US 3 819 827 décrit des produits pour la mise en plis des cheveux comprenant de 0,2 à 6 % en poids de particules d'oxyde d'aluminium présentant une taille de particule d'environ 30 m $\mu$ .

De la même manière, la demande de brevet EP 1 005 849 décrit l'utilisation de fines poudres solides inorganiques, comme les poudres de carbonate de calcium, d'hydroxyde d'aluminium, de carbonate de magnésium, de phosphate de calcium, d'oxalate de calcium ou de sulfate de baryum ou autres, dans des compositions cosmétiques capillaires, contenant au moins deux phases liquides.

Les performances des produits capillaires décrits dans ce brevet ne sont encore pas totalement satisfaisantes, notamment en terme de propriétés cosmétiques et de fixation de la coiffure.

10

Le problème posé par l'invention est de fournir des compositions cosmétiques apportant aux cheveux un maintien et une fixation durable, tout en leur procurant de la douceur, un aspect naturel et un effet coiffant visible et homogène.

15

La Demanderesse a découvert, de manière surprenante et inattendue, qu'en choisissant judicieusement la nature de la poudre inorganique, il est possible de résoudre les différents problèmes énumérés ci-dessus.

20

L'invention a pour objet une composition cosmétique, notamment capillaire, comprenant, dans un véhicule cosmétiquement acceptable :

- (a) des particules solides contenant au moins 10 % en poids de sulfate de baryum ;
- (b) au moins un polymère cationique ;

le véhicule de ladite composition étant monophasique et étant constitué essentiellement par de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques.

Par « *véhicule monophasique* », on entend selon l'invention un véhicule macroscopiquement homogène isotrope.

30

Un autre objet de la présente invention consiste en un procédé de traitement cosmétique des cheveux mettant en œuvre la composition selon l'invention.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de cette composition en cosmétique capillaire, notamment pour fixer et/ou maintenir les cheveux dans une forme souhaitée.

5

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

10

Au sens de la présente invention, on entend notamment par « *véhicule constitué essentiellement par de l'eau et/ou un ou plusieurs solvant(s) organique(s)* », un véhicule comprenant plus de 95 % poids d'eau et/ou d'un ou de plusieurs solvant(s) organique(s), de préférence plus de 98 % en poids, et plus préférentiellement encore plus de 99,8 % en poids.

15

#### PARTICULES DE SULFATE DE BARYUM

20

Les particules contenant au moins 10 % en poids de sulfate de baryum présentent, de préférence, une taille primaire moyenne en nombre comprise entre 2 nm et 1 $\mu$ m, plus préférentiellement entre 5 et 500 nm, et plus préférentiellement encore entre 10 et 250 nm.

25

Les particules selon l'invention peuvent, par exemple, avoir une forme quelconque, par exemple la forme de sphères, de paillettes, d'aiguilles, de plaquettes ou des formes totalement aléatoires.

30

Au sens de la présente invention, on entend par "taille primaire de particule", la dimension maximale qu'il est possible de mesurer entre deux points diamétralement opposés d'une particule individuelle. La taille peut être déterminée, par exemple, par microscopie électronique à transmission ou à partir de la mesure

de la surface spécifique par la méthode BET ou bien par l'intermédiaire d'un granulomètre laser.

5 Dans le cas où les particules sont formées par du sulfate de baryum et d'autres charges, le sulfate de baryum se trouve à l'état libre et ne forme pas de liaisons chimiques avec les autres charges. Il s'agit alors d'un alliage entre le sulfate de baryum et d'autres charges, notamment avec des oxydes de métaux ou de métalloïdes, en particulier obtenu par fusion thermique de ces différents constituants.

10

Lorsque les particules contenant au moins 10 % en poids de sulfate de baryum comprennent, en outre, un oxyde de métal ou de métalloïde, celui-ci est notamment choisi parmi l'oxyde de silicium, de bore ou d'aluminium.

15

De préférence, les particules contiennent au moins 50 % en poids de sulfate de baryum, mieux encore au moins 70 % en poids, et les particules constituées à plus de 90 % en poids de sulfate de baryum sont particulièrement préférées selon la présente invention.

20

Plus avantageusement encore, les particules contenant au moins 10 % en poids de sulfate de baryum, contiennent 100 % de sulfate de baryum.

25

Les particules contenant du sulfate de baryum selon l'invention sont, notamment, utilisées en une quantité comprise entre 0,01 % et 30 % en poids, et de préférence entre 0,05 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

Le sulfate de baryum convenant dans les compositions de la présente invention peut être d'origine naturelle (baryte) ou peut être d'origine synthétique. Dans ce dernier cas, il peut être obtenu à partir d'oxyde de baryum, de peroxyde de baryum, d'acétate ou d'éthylate de baryum.

La composition selon l'invention peut également contenir d'autres types de particules, par exemple, des particules d'oxyde de titane ou de zinc, d'aluminium.

### POLYMERES CATIONIQUES

5

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 10 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

10

De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

15

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

20

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5.10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3.10^6$  environ.

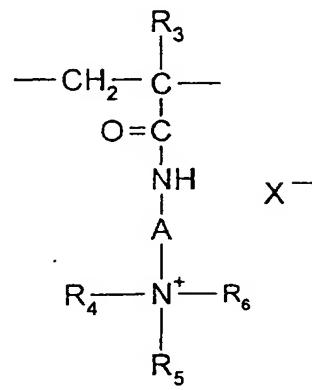
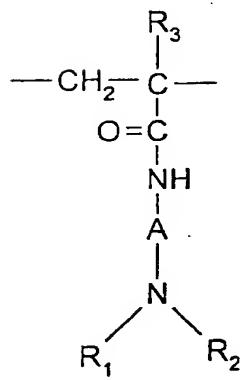
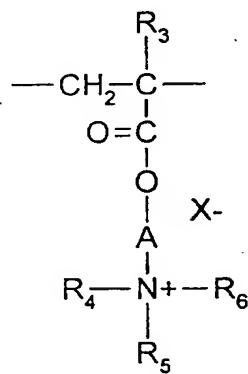
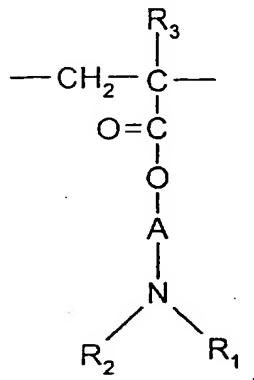
25

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

30

Les polymères du type polyamine, polyamidoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



dans lesquelles:

10  $\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;

$\text{A}$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone;

15  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

$R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

$X$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel que un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

5

Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C1-C4), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

10

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- 20 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- 30 - les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,

- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl dimethylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP.

- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylamino-propyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 5 100" par la société ISP.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 10 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl 20 triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et 25 "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de 30 guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

5 (5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de 10 quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361 ;

15 (6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une 20 bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyméramide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoyés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 ;

25 (7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet 30 français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

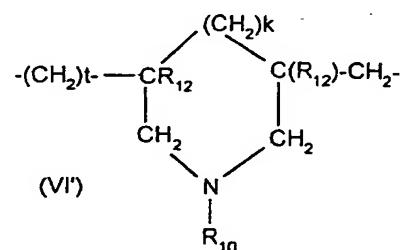
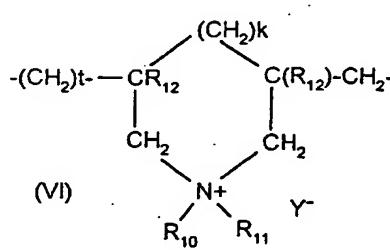
5 (8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les 10 acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

15

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

20

(9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (VI) ou (VI') :



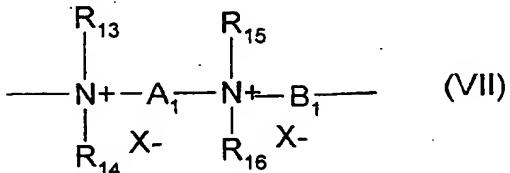
formules dans lesquelles  $k$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1, la somme  $k + t$  étant égale à 1 ;  $R_{12}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;  $R_{10}$  et  $R_{11}$ ,

indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C1-C4) ou R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représentent un radical alkyle en C1-C6

linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-\text{CO-O-R}_{17}\text{-D}$  ou  $-\text{CO-NH-R}_{17}\text{-D}$  où  $\text{R}_{17}$  est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

5 A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, 10 uréido, amide ou ester, et

$\text{X}^-$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

15 A1, R13 et R15 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement  $(\text{CH}_2)_n\text{-CO-D-OC-(CH}_2)_n$ -

dans lequel D désigne :

20 a) un reste de glycol de formule :  $-\text{O-Z-O-}$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

$-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

$-[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O}]_y\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$

25 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

30 c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH-Y-NH-}$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  ;

d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH-CO-NH-}$  ;

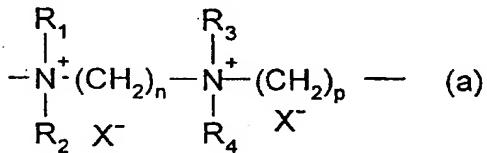
De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

5 Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

10

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :

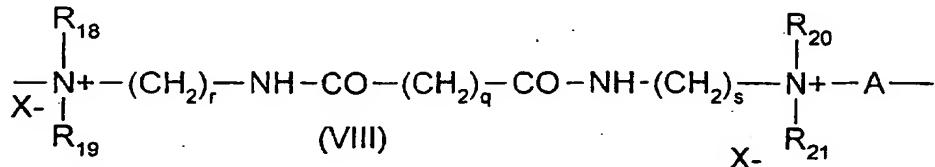


15 dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

20 Un composé de formule (a) particulièrement préféré est celui pour lequel  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , représentent un radical méthyle et  $n = 3$ ,  $p = 6$  et  $\text{X} = \text{Cl}$ , dénommé Hexadimethrine chloride selon la nomenclature INCI (CTFA).

(11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (VIII):

25



formule dans laquelle :

R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>OH,

5 où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène, r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

10 X<sup>-</sup> désigne un anion tel qu'un halogénure,

A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

15 De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A- 122 324.

20 On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

25 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

30 (13) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par

copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE® SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de « SALCARE® SC 95 » et « SALCARE® SC 96 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

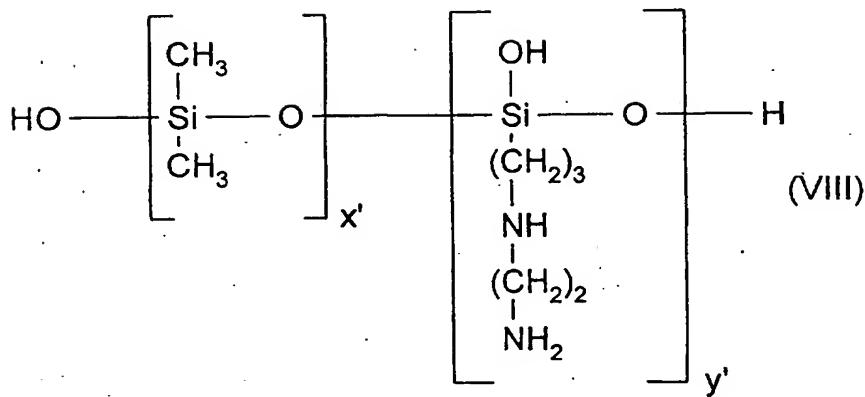
D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

20

Selon l'invention, on désigne par polymère cationique également toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire. On peut ainsi citer :

25

(a) les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule :



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que l'édit poids moléculaire moyen en poids est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

5

(b) les silicones aminés répondant à la formule :



dans laquelle :

10  $G$  est un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, ou alkyle en  $C_1-C_8$ , par exemple méthyle,

$a$  désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,

$b$  désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

15  $m$  et  $n$  sont des nombres tels que la somme  $(n + m)$  peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150,  $n$  pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et  $m$  pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

20  $R'$  est un radical monovalent de formule  $-C_qH_{2q}L$  dans laquelle  $q$  est un nombre de 2 à 8 et  $L$  est un groupement aminé éventuellement quaternarisé choisi parmi les groupements :

- $NR''-CH_2-CH_2-N'(R'')_2$

- $N(R'')_2$

- $N^\oplus(R'')_3 A^-$

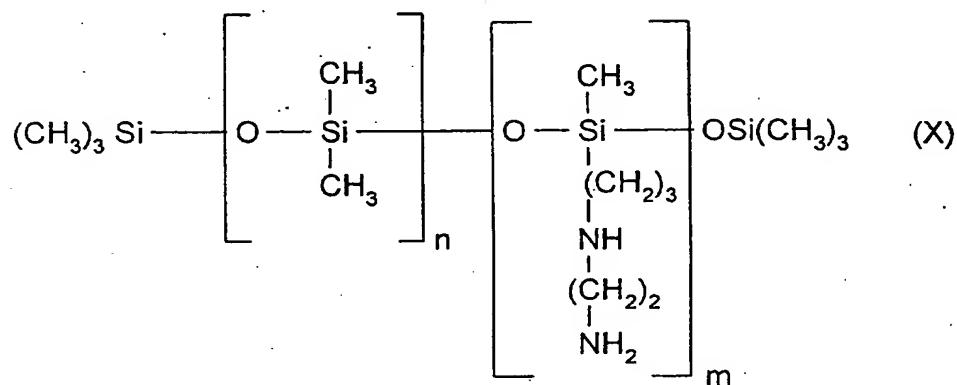
- $NH^\oplus(R'')_2 A^-$

25 - $NH_2 (R'') A^-$



5 dans lesquels R" peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarbone saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A<sup>-</sup> représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

Un produit correspondant à cette définition est la silicone dénommée "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule :



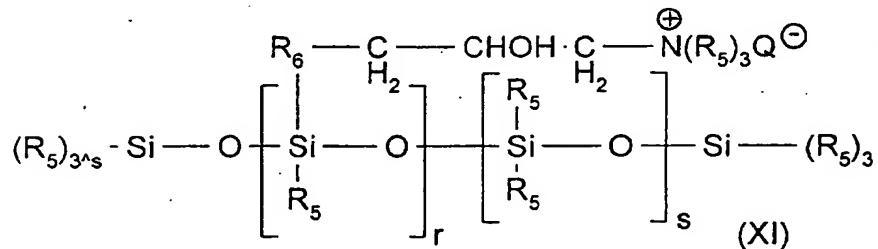
10

dans laquelle  $n$  et  $m$  ont les significations données ci-dessus (cf formule IX).

De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

15

(c) les silicones aminées répondant à la formule :



dans laquelle :

20

$R_5$  représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{18}$ , par exemple méthyle ;

5  $R_6$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$ , par exemple en  $C_1-C_8$  relié au Si par une liaison SiC;

$Q^-$  est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate ...);

10  $r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8;

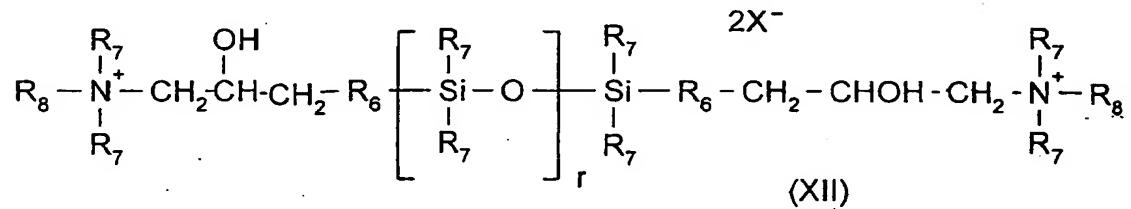
$s$  représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

15 De telles silicones aminées sont décrites plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

Une silicone entrant dans cette classe est la silicone commercialisée par la société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

d) les silicones ammonium quaternaire de formule :

20



dans laquelle :

25  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle ;

$R_6$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$ , par exemple en  $C_1-C_8$  relié au Si par une liaison SiC;

R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, un radical -R<sub>6</sub>-NHCOR<sub>7</sub>;

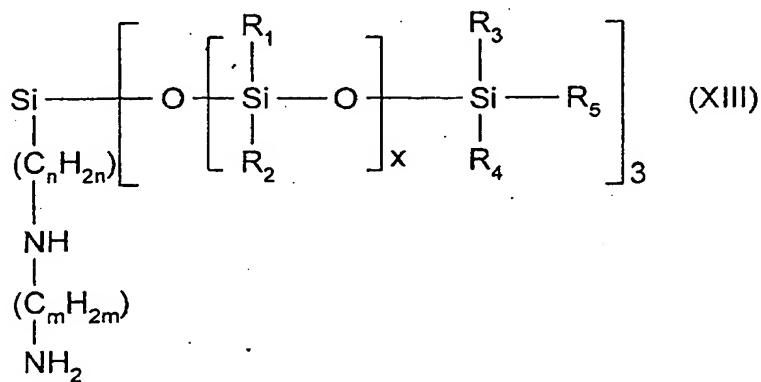
X- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate ...);

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 et en particulier de 5 à

Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

Des silicones entrant dans cette classe sont les silicones commercialisées par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations ABIL QUAT 3270, ABIL QUAT 3272, ABIL QUAT 3474.

e) les silicones aminées de formule (XIII) :



20

dans laquelle :

-  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un groupement phényle,

-  $R_5$  désigne un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un groupement hydroxyle,

25

- m est un entier variant de 1 à 5,  
et dans laquelle x est choisi de manière telle que l'indice d'amine soit compris entre 0,01 et 1 meq/g.

5 Selon l'invention, les silicones aminées peuvent se présenter sous formes d'huile, de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques, sous forme de dispersion ou d'émulsion.

10 Une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsions en particulier sous forme de microémulsions ou de nanoémulsions.

15 On peut utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société Dow Corning qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique dérivés des acides gras du suif dénommé Tallowtrimonium(CTFA), en association avec un agent de surface non ionique connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".

20 On peut également utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 939" par la Société Dow Corning qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique le chlorure de triméthyl cétyl ammonium en association avec un agent de surface non ionique le tridéceth-12.

25 Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit commercialisé sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (X), un agent de surface non ionique de formule :  $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où n = 40 dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule :  $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_n-OH$  où n = 6 encore dénommé isolaureth-6, et du glycol.

30

Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus

particulièrement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

Le véhicule peut comprendre de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools ou des mélanges eau-solvant(s), ces solvants peuvent être des monoalcools en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, des polyols en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, des polyéthylènes glycols, des éthers aliphatiques ou aromatiques de polyols.

Parmi les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, on peut citer l'éthanol, l'isopropanol. L'éthanol est particulièrement préféré. Parmi les polyols, on peut citer le propylène glycol et la glycérine.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les parfums, les filtres, les conservateurs, les protéines, les vitamines, les provitamines, les polymères autres que ceux de l'invention, les huiles végétales, minérales ou synthétiques, les silicones, les alcools gras et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être appliquées sur la peau, les ongles, les lèvres, les cheveux, les sourcils et les cils.

Les compositions conformes à l'invention sont particulièrement adaptées pour des cheveux secs ou humides, en tant que produits de coiffage.

L'invention va être plus complètement illustrée à l'aide des exemples non limitatifs suivants.

Tous les pourcentages sont des pourcentages relatifs en poids par rapport au poids total de la composition et m.a. signifie matière active.

5

**EXEMPLES :**

On réalise les compositions suivantes conformes à l'invention.

Shampooing:

Laurylsulfate de triéthanolamine

à 40 % m.a..... 31,3 %

10

Sulfate de baryum en poudre (1) ..... 3 %

JR 400 (2) ..... 0,5 %

qsp pH=7

qsp eau = 100

15

Soin non rincé:

Sulfate de baryum en poudre (1) ..... 1 %

CELQUAT LOR (3) ..... 2 %

qsp pH=7

qsp eau = 100

20

Ces deux compositions donnent aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques, notamment de la douceur et un aspect naturel.

25

(1) SACHTOPERSE HR (taille primaire de 200 nm) commercialisée par SACHTLEBEN

(2) Hydroxyéthylcellulose quaternisé par le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium, commercialisé par Amerchol

(3) Copolymère hydroxyéthylcellulose/chlorure de diallyldiméthyl ammonium, commercialisé par National Starch

30

REVENDICATIONS

5 1. Composition cosmétique, notamment capillaire, comprenant, dans un véhicule cosmétiquement acceptable :

(c) des particules solides contenant au moins 10 % en poids de sulfate de baryum ;

(d) au moins un polymère cationique ;

10 le véhicule de ladite composition étant monophasique et étant constitué essentiellement par de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les particules contenant au moins 10 % en poids de sulfate de baryum présentent une taille primaire moyenne en nombre comprise entre 2 nm et 1 $\mu$ m, plus 15 préférentiellement entre 5 et 500 nm, et plus préférentiellement encore entre 10 et 250 nm.

20 3. Composition selon la revendication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules contiennent au moins 50 % en poids de sulfate de baryum, mieux encore au moins 70 % en poids, et encore mieux plus de 90 % en poids de sulfate de baryum.

25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules contiennent 100 % de sulfate de baryum.

30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules contenant du sulfate de baryum sont utilisées en une quantité comprise entre 0,01 % et 30 % en poids, et de préférence entre 0,05 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

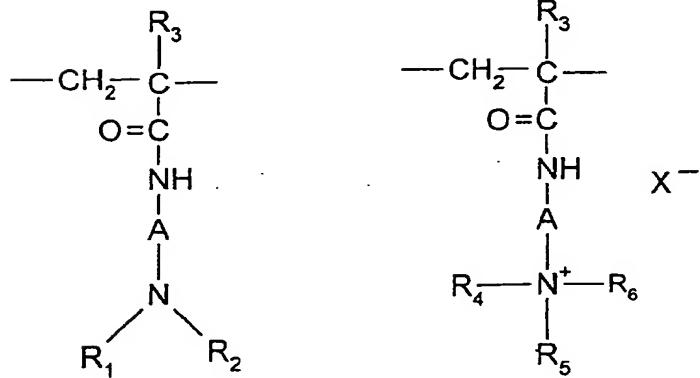
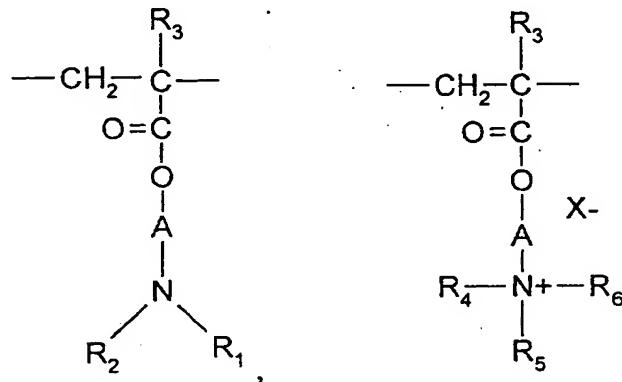
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi ceux qui

contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

5 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:

10



15

dans lesquelles:

$\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical

$\text{CH}_3$ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle;

5 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium 10 quaternaires,

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire,

15 (4) Les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium,

(5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents 20 alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères,

25 (6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent 30

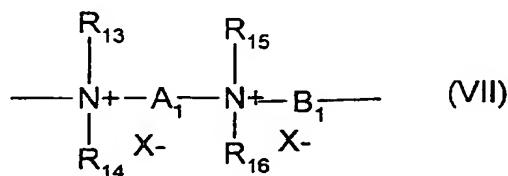
réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyméroamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoyés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées.

5 (7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels,

10 (8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone,

15 (9) les cyclopolymeres d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium

(10) les polymères de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

25 R13, R14, R15 et R16, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R13, R14, R15 et R16, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R13, R14, R15 et R16 représentent un radical alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-

R17-D ou -CO-NH-R17-D où R17 est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

5 A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

10 X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

15 A1, R13 et R15 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-

20 dans lequel D désigne :

15 a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

-[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O]<sub>y</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-

20 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

25 b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

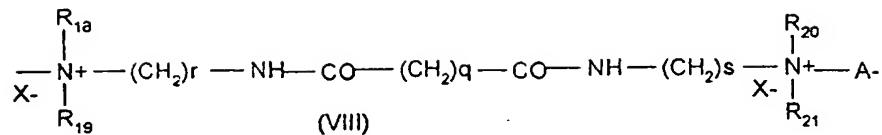
c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;

d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- ;

De préférence, X<sup>-</sup> est un anion.

30 (11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (VIII):



formule dans laquelle :

R18, R19, R20 et R21, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{pOH}$ ,

où  $p$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R18, R19, R20 et R21 ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,  $r$  et  $s$ , identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1

10 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X désigne un atome d'halogène,

A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

15

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole,

(13) Les polyamines référencées sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTEA

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)trialkyl(C<sub>1</sub>,C<sub>4</sub>)ammonium.

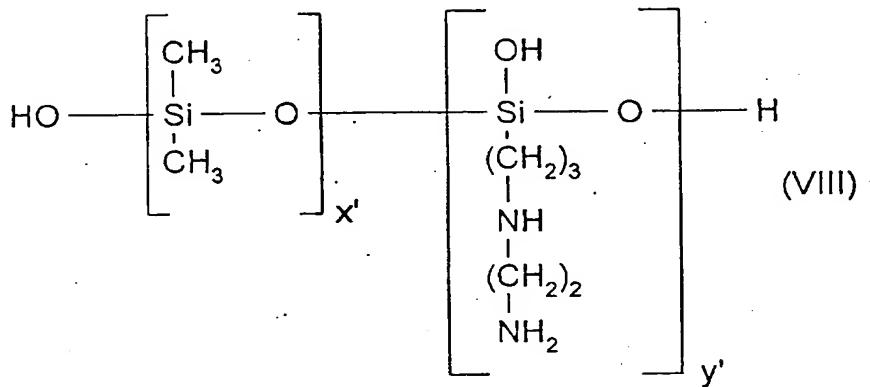
25

(15) des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère cationique est une silicone aminée choisie parmi :

(a) les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule :

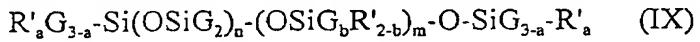
5



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire moyen en nombre est compris entre 5 000 et 500 000 ;

10

(b) les silicones aminées répondant à la formule :



dans laquelle :

15

$G$  est un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, ou alkyle en  $C_1-C_8$ , par exemple méthyle,

$a$  désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,

$b$  désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

20

$m$  et  $n$  sont des nombres tels que la somme  $(n + m)$  peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150,  $n$  pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et  $m$  pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

25

$R'$  est un radical monovalent de formule  $-C_q H_{2q} L$  dans laquelle  $q$  est un nombre de 2 à 8 et  $L$  est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

-NR"-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N'(R")<sub>2</sub>

-N(R")<sub>2</sub>

-N<sup>⊖</sup>(R")<sub>3</sub> A<sup>+</sup>

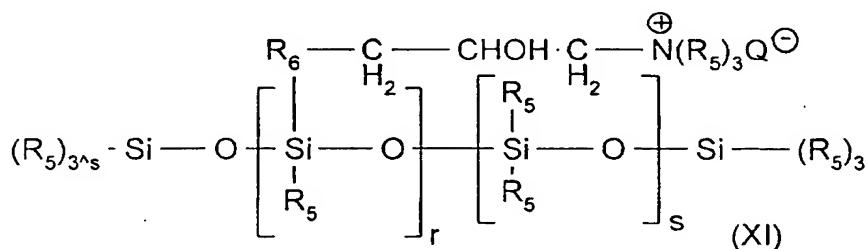
-NH<sup>⊕</sup>(R")<sub>2</sub> A<sup>+</sup>

5 -NH<sub>2</sub><sup>⊕</sup>(R") A<sup>+</sup>

-N(R")-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>⊖</sup>R" H<sub>2</sub> A<sup>+</sup>,

dans lesquels R" peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A<sup>+</sup> représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, 10 chlorure, bromure ou iodure.

(c) les silicones aminées répondant à la formule :



15 dans laquelle :

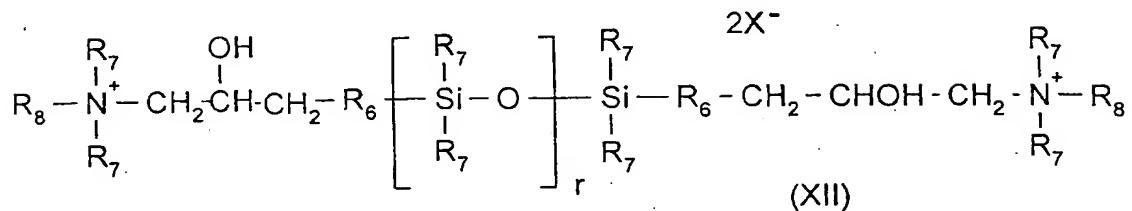
(c) R<sub>5</sub> représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple méthyle ;

20 R<sub>6</sub> représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical alkylèneoxy divalent en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> relié au Si par une liaison SiC;

Q<sup>-</sup> est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate ...);

25 r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8  
s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

d) les silicones ammonium quaternaire de formule :



5

dans laquelle :

10  $\text{R}_7$ , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , un radical alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle ;

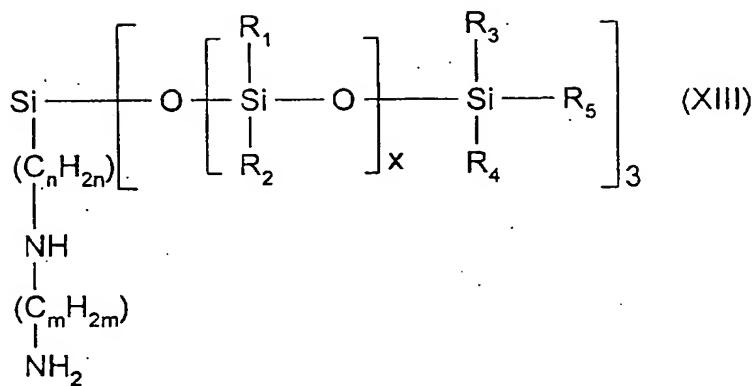
$\text{R}_6$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , par exemple en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  relié au Si par une liaison SiC;

15  $\text{R}_8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , un radical alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , un radical  $-\text{R}_6\text{-NHCOR}_7$  ;

$\text{X}^-$  est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate ...);

20  $\text{r}$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 et en particulier de 5 à 100 ;

e) les silicones aminées de formule (XIII) :



dans laquelle :

-  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un groupement phényle,

5 -  $\text{R}_5$  désigne un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un groupement hydroxyle,

-  $n$  est un entier variant de 1 à 5,

-  $m$  est un entier variant de 1 à 5,

et dans laquelle  $x$  est choisi de manière telle que l'indice d'amine soit compris entre 0,01 et 1 meq/g.

10

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques représentent de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

15

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis parmi les monoalcools en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , les polyols en  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ , les polyéthylènes glycols, les éthers aliphatiques ou aromatiques de polyols.

20

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les parfums, les filtres, les conservateurs, les protéines, les vitamines, les provitamines, les polymères autres que ceux de l'invention, les huiles végétales, minérales ou synthétiques, les

silicones, les alcools gras et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques.

12. Procédé cosmétique capillaire, caractérisé par le fait qu'il comprend  
5 l'application d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

13. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications  
1 à 11 pour fixer et/ou mettre en forme la coiffure.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                     | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |  |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|--|--|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                     |                               |                                              |  |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 4 895 722 A (ABE YOSHIAKI ET AL)<br>23 janvier 1990 (1990-01-23)<br>* revendication 1; exemples 4,6 *                                                            | 1                             | A61K7/11<br>A61K7/09                         |  |  |
| D,Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 5 334 376 A (ROBBINS CLARENCE R ET AL)<br>2 août 1994 (1994-08-02)<br>* colonne 2, ligne 40 - colonne 3, ligne 16; revendications 1,12 *                         | 1                             |                                              |  |  |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | DE 198 55 767 A (WELLA AG)<br>23 décembre 1999 (1999-12-23)<br>* page 4, ligne 40 - ligne 45; revendications 1,2,9,11 *                                             | 1,13                          |                                              |  |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 3 958 581 A (BOITEUX JEAN-PIERRE ET AL)<br>25 mai 1976 (1976-05-25)<br>* revendications 1,9 *                                                                    | 1,12                          |                                              |  |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 5 681 554 A (CANNELL DAVID ET AL)<br>28 octobre 1997 (1997-10-28)<br>* revendications 1,15; tableau 4 *                                                          | 1,12                          | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (Int.CL.7) |  |  |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 3 819 827 A (MEGERLE G ET AL)<br>25 juin 1974 (1974-06-25)<br>* revendications 1,5 *                                                                             | 1,12                          | A61K                                         |  |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 017, no. 339 (C-1075),<br>28 juin 1993 (1993-06-28)<br>& JP 05 039436 A (KAO CORP),<br>19 février 1993 (1993-02-19)<br>* abrégé * | 1                             |                                              |  |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | EP 0 965 324 A (GOLDWELL GMBH)<br>22 décembre 1999 (1999-12-22)<br>* revendications 1,8; exemple 4 *                                                                | 1                             |                                              |  |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                     | -/-                           |                                              |  |  |
| 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                   | Examinateur                   |                                              |  |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 11 février 2002                                                                                                                                                     | Voyiazoglou, D                |                                              |  |  |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                     |                               |                                              |  |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire                                                                                                 |                                                                                                                                                                     |                               |                                              |  |  |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                                                                     |                               |                                              |  |  |



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

2822687

N° d'enregistrement  
national

FA 604472  
FR 0104395

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

| <b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                            | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                            |                               |                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 5 609 859 A (COWSAR DONALD R)<br>11 mars 1997 (1997-03-11)<br>* colonne 15, ligne 39 - ligne 41;<br>revendications 1,4,7-9; exemple 2 * | 1,12,13                       |                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                            |                               | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)    |
| 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                            |                               |                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Date d'achèvement de la recherche                                                                                                          | Examinateur                   |                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 11 février 2002                                                                                                                            | Voyiazoglou, D                |                                              |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire                                                                |                                                                                                                                            |                               |                                              |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                                            |                               |                                              |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0104395 FA 604472**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-02-2002**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication |       | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 4895722                                      | A | 23-01-1990             | JP    | 1682758 C                               | 31-07-1992             |
|                                                 |   |                        | JP    | 57144213 A                              | 06-09-1982             |
|                                                 |   |                        | JP    | 61060805 B                              | 23-12-1986             |
|                                                 |   |                        | AT    | 13484 T                                 | 15-06-1985             |
|                                                 |   |                        | DE    | 3263834 D1                              | 04-07-1985             |
|                                                 |   |                        | EP    | 0059428 A2                              | 08-09-1982             |
| US 5334376                                      | A | 02-08-1994             | AU    | 6881694 A                               | 23-02-1995             |
|                                                 |   |                        | BR    | 9403241 A                               | 11-04-1995             |
|                                                 |   |                        | DE    | 4428872 A1                              | 16-02-1995             |
|                                                 |   |                        | ZA    | 9405607 A                               | 29-01-1996             |
| DE 19855767                                     | A | 23-12-1999             | DE    | 19855767 A1                             | 23-12-1999             |
|                                                 |   |                        | AT    | 205697 T                                | 15-10-2001             |
|                                                 |   |                        | BR    | 9907451 A                               | 19-12-2000             |
|                                                 |   |                        | DE    | 29917717 U1                             | 20-01-2000             |
|                                                 |   |                        | DE    | 59900270 D1                             | 25-10-2001             |
|                                                 |   |                        | EP    | 1005849 A1                              | 07-06-2000             |
| US 3958581                                      | A | 25-05-1976             | AR    | 197043 A1                               | 08-03-1974             |
|                                                 |   |                        | AT    | 332561 B                                | 11-10-1976             |
|                                                 |   |                        | AT    | 427073 A                                | 15-01-1976             |
|                                                 |   |                        | AU    | 5585373 A                               | 21-11-1974             |
|                                                 |   |                        | BE    | 799545 A1                               | 16-11-1973             |
|                                                 |   |                        | CA    | 1001076 A1                              | 07-12-1976             |
|                                                 |   |                        | CH    | 572336 A5                               | 13-02-1976             |
|                                                 |   |                        | DE    | 2324797 A1                              | 29-11-1973             |
|                                                 |   |                        | FR    | 2184890 A1                              | 28-12-1973             |
|                                                 |   |                        | GB    | 1401089 A                               | 16-07-1975             |
|                                                 |   |                        | IT    | 1048407 B                               | 20-11-1980             |
|                                                 |   |                        | JP    | 49054551 A                              | 27-05-1974             |
|                                                 |   |                        | JP    | 57051806 B                              | 04-11-1982             |
|                                                 |   |                        | LU    | 65373 A1                                | 23-11-1973             |
|                                                 |   |                        | NL    | 7306769 A ,B,                           | 20-11-1973             |
|                                                 |   |                        | SE    | 422408 B                                | 08-03-1982             |
| US 5681554                                      | A | 28-10-1997             | US    | 6013250 A                               | 11-01-2000             |
| US 3819827                                      | A | 25-06-1974             | AUCUN |                                         |                        |
| JP 05039436                                     | A | 19-02-1993             | JP    | 2649448 B2                              | 03-09-1997             |
| EP 0965324                                      | A | 22-12-1999             | DE    | 19827434 A1                             | 23-12-1999             |
|                                                 |   |                        | DE    | 19922851 A1                             | 23-11-2000             |
|                                                 |   |                        | EP    | 0965324 A1                              | 22-12-1999             |

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2822687

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0104395 FA 604472**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets, à la date du **11-02-2002**.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 5609859                                      | A 11-03-1997           | AU 4650696 A                            | 31-07-1996             |
|                                                 |                        | BR 9607180 A                            | 11-11-1997             |
|                                                 |                        | CA 2210198 A1                           | 18-07-1996             |
|                                                 |                        | EP 0809481 A1                           | 03-12-1997             |
|                                                 |                        | WO 9621418 A1                           | 18-07-1996             |
|                                                 |                        | US 5849277 A                            | 15-12-1998             |
|                                                 |                        | ZA 9600214 A                            | 11-07-1997             |

EPO FORM 20465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**